

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 2005-008794

(43)Date of publication of application : 13.01.2005

(51)Int.Cl. C09K 11/08

C09K 11/64

C09K 11/80

(21)Application number : 2003-176025

(71)Applicant : NATIONAL INSTITUTE FOR
MATERIALS SCIENCE

(22)Date of filing : 20.06.2003

(72)Inventor : HIROSAKI NAOTO
MITOMO MAMORU
YAMAMOTO YOSHINOBU

(54) SIALON PHOSPHOR AND MANUFACTURING METHOD THEREFOR

(57)Abstract:

PROBLEM TO BE SOLVED: To provide a sialon phosphor exhibiting higher luminance than conventional sialon phosphors and a manufacturing method therefor.

SOLUTION: A raw material mixture which comprises metal compounds and can constitute by sintering an α -sialon containing M (wherein M is one or more metal elements selected from the group consisting of Li, Ca, Mg, Y and lanthanide metals) is sintered in nitrogen within a pressure range of at least 0.05 MPa and at most 100 MPa and a temperature range of not lower than 1,500° C and not higher than 2,400° C to give a sintered compact, which is crushed down to a particle having an average particle size of 10 μ m to give the sialon phosphor.

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 公開特許公報(A)

(11) 特許出願公開番号

特開2005-8794

(P2005-8794A)

(43) 公開日 平成17年1月13日(2005.1.13)

(51) Int. Cl.⁷

C09K 11/08

C09K 11/64

C09K 11/80

F I

C09K 11/08

C09K 11/64

C09K 11/80

B

C Q H

テーマコード(参考)

4H001

審査請求 有 請求項の数 32 O L (全 13 頁)

(21) 出願番号

特願2003-176025 (P2003-176025)

(22) 出願日

平成15年6月20日(2003.6.20)

(71) 出願人 301023238

独立行政法人物質・材料研究機構

茨城県つくば市千現一丁目2番1号

(72) 発明者 広崎尚登

茨城県つくば市千現一丁目2番1号

独立行政法人物質・材料

研究機構

(72) 発明者 三友 麗

茨城県つくば市千現一丁目2番1号

独立行政法人物質・材料

研究機構

(72) 発明者 山本吉信

茨城県つくば市千現一丁目2番1号

独立行政法人物質・材料

研究機構

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 サイアロン蛍光体とその製造方法

(57) 【要約】 (修正有)

【課題】従来のサイアロン蛍光体よりもさらに高い輝度を示すサイアロン蛍光体とその製造方法を提供する。

【解決手段】金属化合物の混合物であって焼成することにより、M(Mは、Li、Ca、Mg、Y、ランタニド金属からなる群より選ばれる1種または2種以上の金属元素)を含むαサイアロンを構成する原料混合物を、0.05MPa以上100MPa以下の圧力範囲の窒素中において、1500℃以上2400℃以下の温度範囲で焼結し、得られた焼結体を、平均粒径10μmとなるまで粉砕することによって、サイアロン蛍光体を得る。

【選択図】

なし

【特許請求の範囲】

【請求項1】

金属化合物の混合物であって焼成することにより、 M (M は、 Li 、 Ca 、 Mg 、 Y 、ランタニド金属からなる群より選ばれる1種または2種以上の金属元素)を含有する α サイアロンを構成する原料混合物を、 0.05MPa 以上 100MPa 以下の圧力範囲の窒素中において、 1500°C 以上 2400°C 以下の温度範囲で焼結し、次いで、得られた焼結体を、平均粒径が $10\mu\text{m}$ 以下となるまで粉砕することを特徴とするサイアロン蛍光体の製造方法。

【請求項2】

該サイアロン蛍光体が組成式 $\{M_1(x_1), M_2(x_2)\}(\text{Si}, \text{Al})_{12}(\text{O}, \text{N})_{16}$ (ただし式中、 M_1 は、 Li 、 Ca 、 Mg 、 Y 、 La 、 Gd 、 Lu からなる群より選ばれる1種または2種以上の金属元素、また、 M_2 は、 Ce 、 Pr 、 Eu 、 Tb 、 Yb 、 Er からなる群より選ばれる1種または2種以上の金属元素、 x_1 、 x_2 は共に、0以上2以下の数値範囲を示す)で表されてなるものである、請求項1に記載のサイアロン蛍光体の製造方法。

【請求項3】

M あるいは M_1 金属元素が、 Ca または Y あるいはこれらの混合物であることを特徴とする、請求項1または2に記載のサイアロン蛍光体の製造方法。

【請求項4】

M あるいは M_2 金属元素が、 Eu であることを特徴とする、請求項1ないし3のいずれか1項に記載のサイアロン蛍光体の製造方法。

【請求項5】

金属化合物の混合物をかさ密度40%以上70%以下に成形した後に焼成することを特徴とする、請求項1ないし4のいずれか1項に記載のサイアロン製造方法。

【請求項6】

該成形手段が金型成形または静水圧プレス成形であることを特徴とする、請求項5に記載のサイアロン蛍光体の製造方法。

【請求項7】

該焼結手段がホットプレスあるいは熱間静水圧プレス焼結によることなく、専ら常圧焼結手段によるものであることを特徴とする、請求項1ないし6のいずれか1項に記載のサイアロン蛍光体の製造方法。

【請求項8】

該粉砕手段がボールミル粉砕であり、粉砕に使用するボットおよびボールが窒化ケイ素または α サイアロン製であることを特徴とする請求項1ないし7のいずれか1項に記載のサイアロン蛍光体の製造方法。

【請求項9】

粉砕後に平均粒径が $10\mu\text{m}$ 以下になるように分級することを特徴とする、請求項1ないし8のいずれか1項に記載のサイアロン蛍光体の製造方法。

【請求項10】

粉砕後の粉末を 600°C 以上 1900°C 以下の温度で熱処理することを特徴とする、請求項1ないし9のいずれか1項に記載のサイアロン蛍光体の製造方法。

【請求項11】

一般式 $\{M_1(x_1), M_2(x_2)\}(\text{Si}, \text{Al})_{12}(\text{O}, \text{N})_{16}$ (ただし式中、 M_1 は、 Li 、 Ca 、 Mg 、 Y 、 La 、 Gd 、 Lu からなる群より選ばれる1種または2種以上の金属元素、 M_2 は、 Ce 、 Pr 、 Eu 、 Tb 、 Yb 、 Er からなる群より選ばれる1種または2種以上の金属元素、 x_1 、 x_2 は、共に0以上2以下の数値範囲を示す)で示される α サイアロン蛍光体粉末を、 600°C 以上 1900°C 以下の温度で熱処理することを特徴とする、サイアロン蛍光体の製造方法。

【請求項12】

M_1 がCaまたはYあるいはこれらの混合物であることを特徴とする、請求項11項に記載のサイアロン蛍光体の製造方法。

【請求項13】

前記 M_2 がCeまたはEuであることを特徴とする、請求項11または12項に記載のサイアロン蛍光体の製造方法。

【請求項14】

熱処理が、窒素、空気、酸素、アンモニア、水素から選ばれる1種又は2種以上の雰囲気中(但し、酸素と水素の組み合わせは除く)で実施されることを特徴とする、請求項1ないし13のいずれか1項に記載のサイアロン蛍光体の製造方法。

【請求項15】

前記 M_2 がEuであり、窒素中、1300℃以上1800℃以下で熱処理を施すことを特徴とする、請求項13項に記載のサイアロン蛍光体の製造方法。

【請求項16】

前記 M_2 がEuであり、空气中、1000℃以上1300℃以下で熱処理を施すことを特徴とする、請求項13項に記載のサイアロン蛍光体の製造方法。

【請求項17】

金属化合物の混合物であって焼成することにより、M(Mは、Li、Ca、Y、ランタニド金属からなる群より選ばれる1種または、2種以上の金属元素を示す)を含有する α サイアロンを構成する混合物を、0.05MPa以上100MPa以下の圧力範囲の窒素中において、1500℃以上2400℃以下の温度範囲で焼結して得られた焼結体を、平均粒径が10 μ m以下となるまで粉砕することによって得られることを特徴とするサイアロン蛍光体。

【請求項18】

該サイアロン蛍光体が、組成式 $\{M_1(x_1), M_2(x_2)\}(Si, Al)_{12}(O, N)_{16}$ (ただし式中、 M_1 は、Li、Ca、Mg、Y、La、Gd、Luからなる群より選ばれる1種または2種以上の金属元素、 M_2 は、Ce、Pr、Eu、Tb、Yb、Erからなる群より選ばれる1種または2種以上の金属元素、 x_1 、 x_2 は共に、0以上2以下の数値範囲を示す)で示されてなるものである、請求項17に記載のサイアロン蛍光体。

【請求項19】

M_1 がCaまたはYあるいはこれらの混合物であることを特徴とする請求項17または18に記載のサイアロン蛍光体。

【請求項20】

M_2 がEuであることを特徴とする請求項17ないし19のいずれか1項に記載のサイアロン蛍光体。

【請求項21】

金属化合物の混合物をかさ密度40%以上70%以下に成形した後に焼成する事によって得られることを特徴とする請求項17ないし20のいずれか1項に記載のサイアロン蛍光体。

【請求項22】

該成形手段が金型成形または静水圧プレス成形によって行われることを特徴とする請求項21に記載のサイアロン蛍光体。

【請求項23】

該焼結手段がホットプレスまたは熱間静水圧プレス焼結によることなく、専ら常圧焼結手段によって行われることを特徴とする請求項17ないし22のいずれか1項に記載のサイアロン蛍光体。

【請求項24】

焼結体を窒化ケイ素または α サイアロン製のボットおよびボールを用いたボールミルによって粉砕して得られることを特徴とする請求項17ないし23のいずれか1項に記載のサイアロン蛍光体。

【請求項25】

粉碎後に平均粒径が $10\mu\text{m}$ 以下になるように分級することによって得られることを特徴とする請求項17ないし24のいずれか1項に記載のサイアロン蛍光体。

【請求項26】

粉碎後の粉末を 600°C 以上 1900°C 以下の温度で熱処理することによって得られることを特徴とする請求項17ないし24のいずれか1項に記載のサイアロン蛍光体。

【請求項27】

一般式 $\{M_1(x_1), M_2(x_2)\}(Si, Al)_{12}(O, N)_{16}$ (ただし式中、 M_1 は、Li、Ca、Mg、Y、La、Gd、Luからなる群より選ばれる1種または2種以上の金属元素、 M_2 はCe、Pr、Eu、Tb、Yb、Erからなる群より選ばれる1種または2種以上の金属元素、 x_1 、 x_2 は共に0以上2以下の数値範囲を示す) で示される α サイアロン蛍光体粉末を 600°C 以上 1900°C 以下の温度で熱処理することによって得られてなることを特徴とするサイアロン蛍光体。

【請求項28】

前記 M_1 がCaまたはYあるいはこれらの混合物であることを特徴とする請求項27項に記載のサイアロン蛍光体。

【請求項29】

前記 M_2 がCeまたはEuであることを特徴とする請求項27ないし28のいずれか1項に記載のサイアロン蛍光体。

【請求項30】

熱処理を窒素、空気、酸素、アンモニア、水素から選ばれる1種または2種以上の雰囲気中(但し、酸素と水素の組み合わせは除く)で実施することを特徴とする請求項17ないし29のいずれか1項に記載のサイアロン蛍光体。

【請求項31】

前記 M_2 がEuであり、窒素中、 1300°C 以上 1800°C 以下で熱処理を施すことによって得られることを特徴とする請求項29項に記載のサイアロン蛍光体。

【請求項32】

前記 M_2 がEuであり、空气中、 1000°C 以上 1300°C 以下で熱処理を施すことによって得られることを特徴とする請求項29項に記載のサイアロン蛍光体。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】

本発明は、サイアロン蛍光体とその製造方法に関する。

【0002】

【従来の技術】

蛍光体は、蛍光表示管(VFD)、フィールドエミッションディスプレイ(FED)、プラズマディスプレイパネル(PDP)、陰極線管(CRT)、白色発光ダイオード(LED)などに用いられている。これらのいずれの用途においても、蛍光体を発光させるためには、蛍光体を励起するためのエネルギーを蛍光体に供給する必要がある。蛍光体は真空紫外線、紫外線、電子線、青色光などの高いエネルギーを有した励起源により励起されて、可視光線を発する。従って、蛍光体は前記のような励起源に曝された結果、蛍光体の輝度が低下するという問題点があり、従来のケイ酸塩蛍光体、リン酸塩蛍光体、アルミン酸塩蛍光体、硫化物蛍光体などの蛍光体より輝度低下の少ない蛍光体として、サイアロン蛍光体が提案されている。

【0003】

このサイアロン蛍光体の製造方法としては、例えば、窒化ケイ素(Si_3N_4)、窒化アルミニウム(AlN)、酸化ユーロピウム(Eu_2O_3)を所定のモル比となるように混合し、1気圧(0.1MPa)の窒素中において 1700°C の温度で1時間保持してホットプレス手法により焼成して製造する方法が従来から行なわれている(例えば、特許文献1参照)。しかしながら、さらに高い輝度を示すサイアロン蛍光体が得られる製造方法が求められていた。

【0004】

【特許文献1】特開2002-363554号公報

【0005】

【発明が解決しようとする課題】

本発明の目的は、従来のサイアロン蛍光体よりさらに高い輝度を示すサイアロン蛍光体とこの蛍光体の製造方法を提供することにある。

【0006】

【課題を解決するための手段】

本発明者らは、かかる状況下、サイアロン蛍光体の製造方法について鋭意研究を重ねた結果、焼成することによりサイアロン蛍光体を構成する金属化合物混合物を、特定の圧力の窒素ガス中において、特定の温度範囲で焼成した後に、特定の粒径まで粉砕、分級し、必要に応じて熱処理を施すことにより、従来のものに比し輝度の高い特有な性質を有するサイアロン蛍光体を製造することができることを見出し、本発明を完成させるに至った。

【0007】

すなわち本発明の解決手段は、以下(1)～(32)に記載する構成を講じてなるものである。その中、(1)～(16)は、サイアロンの製造方法を、そして(17)～(32)は、物の発明に係るサイアロン自体の構成を開示するものである。

(1) 金属化合物の混合物であって焼成することにより、 $M(Mは、Li、Ca、Mg、Y、ランタニド金属からなる群より選ばれる1種または2種以上の金属元素)$ を含有する α サイアロンを構成する原料混合物を、0.05MPa以上100MPa以下の圧力範囲の窒素中において、1500℃以上2400℃以下の温度範囲で焼結し、次いで、得られた焼結体を、平均粒径が10 μ m以下となるまで粉砕することを特徴とするサイアロン蛍光体の製造方法。

(2) 該サイアロン蛍光体が組成式が、 $\{M_1(x_1)、M_2(x_2)\}(Si、Al)_{12}(O、N)_{16}$ (ただし式中、 M_1 は、 $Li、Ca、Mg、Y、La、Gd、Lu$ からなる群より選ばれる1種または2種以上の金属元素、また、 M_2 は、 $Ce、Pr、Eu、Tb、Yb、Er$ からなる群より選ばれる1種または2種以上の金属元素、 $x_1、x_2$ は共に、0以上2以下の数値範囲を示す)で表されてなるものである、前記(1)に記載のサイアロン蛍光体の製造方法。

(3) 該Mあるいは M_1 金属元素が、CaまたはYあるいはこれらの混合物であることを特徴とする、前記(1)または(2)に記載のサイアロン蛍光体の製造方法。

(4) 該Mあるいは M_2 金属元素が、Euであることを特徴とする、前記(1)ないし(3)のいずれか1項に記載のサイアロン蛍光体の製造方法。

(5) 金属化合物の混合物をかさ密度40%以上70%以下に成形した後に焼成することを特徴とする、前記(1)ないし(4)のいずれか1項に記載のサイアロン製造方法。

(6) 該成形手段が金型成形または静水圧プレス成形であることを特徴とする、前記(5)に記載のサイアロン蛍光体の製造方法。

(7) 該焼結手段がホットプレスあるいは熱間静水圧プレス焼結によることなく、専ら常圧焼結手段によるものであることを特徴とする、前記(1)ないし(6)のいずれか1項に記載のサイアロン蛍光体の製造方法。

(8) 該粉砕手段がボールミル粉砕であり、粉砕に使用するボットおよびボールが窒化ケイ素または α サイアロン製であることを特徴とする、前記(1)ないし(7)のいずれか1項に記載のサイアロン蛍光体の製造方法。

(9) 粉砕後に平均粒径が10 μ m以下になるように分級することを特徴とする、前記(1)ないし(8)のいずれか1項に記載のサイアロン蛍光体の製造方法。

(10) 粉砕後の粉末を600℃以上1900℃以下の温度で熱処理することを特徴とする、前記(1)ないし(9)のいずれか1項に記載のサイアロン蛍光体の製造方法。

(11) 一般式 $\{M_1(x_1)、M_2(x_2)\}(Si、Al)_{12}(O、N)_{16}$ (ただし式中、 M_1 は、 $Li、Ca、Mg、Y、La、Gd、Lu$ からなる群より選ばれる1種または2種以上の金属元素、 M_2 は、 $Ce、Pr、Eu、Tb、Yb、Er$ からなる

群より選ばれる1種または2種以上の金属元素、 x_1 、 x_2 は、共に0以上2以下の数値範囲を示す)で示される α サイアロン蛍光体粉末を、600℃以上1900℃以下の温度で熱処理することを特徴とする、サイアロン蛍光体の製造方法。

(12) M_1 がCaまたはYあるいはこれらの混合物であることを特徴とする、前記(11)項に記載のサイアロン蛍光体の製造方法。

(13) M_2 がCeまたはEuであることを特徴とする、前記(11)または(12)項に記載のサイアロン蛍光体の製造方法。

(14) 熱処理が、窒素、空気、酸素、アンモニア、水素から選ばれる1種又は2種以上の雰囲気中(但し、酸素と水素の組み合わせは除く)で実施されることを特徴とする、前記(11)ないし(13)のいずれか1項に記載のサイアロン蛍光体の製造方法。

(15) M_2 がEuであり、窒素中、1300℃以上1800℃以下で熱処理が施されることを特徴とする、前記(13)項に記載のサイアロン蛍光体の製造方法。

(16) M_2 がEuであり、空気中、1000℃以上1300℃以下で熱処理が施されることを特徴とする、前記(13)項に記載のサイアロン蛍光体の製造方法。

【0008】

(17) 金属化合物の混合物であって焼成することにより、 M (M は、Li、Ca、Y、ランタニド金属からなる群より選ばれる1種または2種以上の金属元素を示す)を含有する α サイアロンを構成しうる混合物を、0.05MPa以上100MPa以下の圧力範囲の窒素中において、1500℃以上2400℃以下の温度範囲で焼結して得られた焼結体を、平均粒径が10 μ m以下となるまで粉砕することによって得られることを特徴とするサイアロン蛍光体。

(18) 該サイアロン蛍光体が、組成式 $\{M_1(x_1), M_2(x_2)\}(Si, Al)_{12}(O, N)_{16}$ (ただし式中、 M_1 は、Li、Ca、Mg、Y、La、Gd、Luからなる群より選ばれる1種または2種以上の金属元素、 M_2 は、Ce、Pr、Eu、Tb、Yb、Erからなる群より選ばれる1種または2種以上の金属元素、 x_1 、 x_2 は共に、0以上2以下の数値範囲を示す)で示されてなるものである、請求項17に記載のサイアロン蛍光体。

(19) M_1 がCaまたはYあるいはこれらの混合物であることを特徴とする前記(17)または(18)項に記載のサイアロン蛍光体。

(20) M_2 がEuであることを特徴とする前記(17)ないし(19)のいずれか1項に記載のサイアロン蛍光体。

(21) 金属化合物の混合物をかさ密度40%以上70%以下に成形した後に焼成する事によって得られることを特徴とする前記(17)ないし(20)のいずれか1項に記載のサイアロン蛍光体。

(22) 該成形手段が金型成形または静水圧プレス成形によって行われることを特徴とする前記(21)項に記載のサイアロン蛍光体。

(23) 該焼結手段がホットプレスまたは熱間静水圧プレス焼結によることなく、専ら常圧焼結手段によって行われることを特徴とする前記(17)ないし(22)のいずれか1項に記載のサイアロン蛍光体。

(24) 焼結体を窒化ケイ素または α サイアロン製のボットおよびボールを用いたボールミルによって粉砕して得られることを特徴とする前記(17)ないし(23)のいずれか1項に記載のサイアロン蛍光体。

(25) 粉砕後に平均粒径が10 μ m以下になるように分級することによって得られることを特徴とする前記(17)ないし(24)のいずれか1項に記載のサイアロン蛍光体。

(26) 粉砕後の粉末を600℃以上1900℃以下の温度で熱処理することによって得られることを特徴とする前記(17)ないし(24)のいずれか1項に記載のサイアロン蛍光体。

(27) 一般式 $\{M_1(x_1), M_2(x_2)\}(Si, Al)_{12}(O, N)_{16}$ (ただし式中、 M_1 は、Li、Ca、Mg、Y、La、Gd、Luからなる群より選ばれる

1種または2種以上の金属元素、 M_2 はCe、Pr、Eu、Tb、Yb、Erなる群より選ばれる1種または2種以上の金属元素、 x_1 、 x_2 は共に0以上2以下の数値範囲を示す)で示される α サイアロン蛍光体粉末を、600℃以上1900℃以下の温度で熱処理して得られてなることを特徴とするサイアロン蛍光体。

(28) M_1 がCaまたはYあるいはこれらの混合物であることを特徴とする前記(27)項に記載のサイアロン蛍光体。

(29) M_2 がCeまたはEuであることを特徴とする前記(27)ないし(28)のいずれか1項に記載のサイアロン蛍光体。

(30) 熱処理を、窒素、空気、酸素、アンモニア、水素から選ばれる1種または2種以上の雰囲気中(但し、酸素と水素の組み合わせは除く)で実施することを特徴とする前記(17)ないし(29)のいずれか1項に記載のサイアロン蛍光体。

(31) M_2 がEuであり、窒素中、1300℃以上1800℃以下で熱処理を施すことによって得られることを特徴とする前記(29)項に記載のサイアロン蛍光体。

(32) M_2 がEuであり、空气中、1000℃以上1300℃以下で熱処理を施すことによって得られることを特徴とする前記(29)項に記載のサイアロン蛍光体。

【0009】

【発明の実施の形態】

以下に本発明について詳しく説明する。

本発明の製造方法においては、金属化合物の混合物であって焼成することにより、 M (M は、Li、Ca、Mg、Y、ランタニド金属からなる群より選ばれる1種以上である。)を含有する α サイアロンを構成しうる混合物を、0.05MPa以上100MPa以下の圧力範囲の窒素中において、1500℃以上2400℃以下の温度範囲で保持して焼成して得られた焼結体を、平均粒径が $10\mu m$ 以下となるまで粉碎する。その際の、焼成雰囲気は実質的に窒素から雰囲気中に調製する。特に、酸素は実質的に含まれていない(酸素含有量が0.1体積%以下)窒素である。アルゴンやヘリウム等の希ガスは1体積%程度含まれてもよいが、窒素に希ガスが多く含有される場合は、窒素分圧が変わり、目的とするサイアロン蛍光体の合成が難しくなり、好ましくない。焼成に用いる窒素としては、純度が99.9体積%以上のものが好ましい。

【0010】

焼成の雰囲気である窒素の圧力は、本発明の製造方法においては、0.05MPa以上100MPa以下の範囲であり、1MPa以上30MPa以下の範囲が好ましい。圧力が小さすぎると、高い輝度を示すサイアロン蛍光体を得られず、高すぎると、工場的生産を行なう上で不利となる。

【0011】

本発明の製造方法においては、焼成温度は1500℃以上2400℃以下の温度範囲であり、好ましくは1600℃以上2000℃以下の温度範囲である。焼成温度が1500℃未満または2400℃を超えると、高い輝度を示すサイアロン蛍光体を得られなくなる。

【0012】

ここで本発明の製造方法により製造されるサイアロン蛍光体は、Siを含む酸窒化物で付活剤として、Ce、Pr、Nd、Pm、Sm、Eu、Tb、Dy、Ho、Er、Tmからなる群より選ばれる1種以上を含有する化合物であり、特に、 α 型サイアロンが輝度が高いので好ましい。これを組成式で示すと、以下(1)に示す組成式で表される酸窒化物である。

(1) ; $\{M_1(x_1), M_2(x_2)\} (Si, Al)_{12} (O, N)_{16}$

ただし、式中、 M_1 はLi、Ca、Mg、Y、La、Gd、Luからなる群より選ばれる1種以上であり、 M_2 はCe、Pr、Eu、Tb、Yb、Erなる群より選ばれる1種以上であり、 x_1 は0以上2以下であり、 x_2 は0以上2以下である。

【0013】

特に好ましくは、式中、 M_1 がCaまたはYあるいはこれらの混合物であり、 M_2 がEuであることがさらに好ましく、これを組成式で示すと、以下(2)に示す組成式で表され

る酸窒化物からなるサイアロン蛍光体である。

(2) ; $\{Ca(x_1)_a\}$ 、 $Y(x_1)_b\}$ 、 $Eu(x_2)\}$ $(Si, Al)_{12}(O, N)_{16}$

【0014】

本発明の製造方法において、金属化合物の混合物であって焼成する事によりサイアロンを構成しうる混合物を製造するために用いることが出来る金属化合物としては、Si、Al、Li、Ca、Mg、Y、ランタニド金属の化合物のうち、焼成による分解反応や酸化反応等によって酸化物を生成する化合物、酸窒化物、窒化物が挙げられる。焼成による分解反応や酸化反応等によって酸化物を生成する化合物としては、炭酸塩、シュウ酸塩、硝酸塩、水酸化物、含水水酸化物、オキシ水酸化物等を挙げることができる。

【0015】

Si化合物、Al化合物として最も好ましいのはそれぞれ窒化ケイ素、窒化アルミニウムであり、いずれも、平均粒径 $1\mu m$ 以下の粉末が好ましい。なお、窒化ケイ素は α 型、 β 型でもどちらでも同様に用いることが出来る。

これらの化合物の混合には、例えばボールミル、振動ミル、V型混合機、攪拌機等の通常工業的に用いられている装置を用いることが出来る。

【0016】

焼成に先立ち、金属化合物の混合物をかき密度40%以上70%以下に成形することが出来る。これは、焼成工程での反応を促進する効果があり、かさ密度40%未満ではこの効果が少なく、70%以上では成形工程が困難になり、工業的見地から好ましくない。成形は金型成形または静水圧プレス成形を用いることが出来る。

【0017】

次に、得られた混合物を前記条件で焼成する。焼成に用いる炉は、焼成温度が高温であり焼成雰囲気が窒素であることから、金属抵抗加熱抵抗加熱方式または黒鉛抵抗加熱方式であり、炉の高温部の材料として炭素を用いた電気炉が好適である。焼成の手法は、ホットプレス法、常圧焼結法、熱間静水圧プレス焼結などを用いることが出来るが、製品の均一性から外部からの機械的加圧を行わない常圧焼結法が好ましい。

【0018】

焼成して得られたサイアロン蛍光体は、例えばボールミル、ジェットミル等の工場的に通常用いられる粉碎機により粉碎する。なかでも、ボールミル粉碎によれば高輝度の蛍光体が得られる。このとき使用するボールおよびボットは、窒化ケイ素焼結体またはサイアロン焼結体製が好ましい。特に好ましくは、製品となる蛍光体と同組成の α サイアロン製が好ましい。粉碎は平均粒径 $10\mu m$ 以下となるまで施す。特に好ましくは平均粒径 $0.5\mu m$ 以上 $5\mu m$ 以下である。平均粒径が $10\mu m$ を超えると粉体の流動性と樹脂への分散性が悪くなり、発光素子と組み合わせて発光装置を形成する際に部位により発光強度が不均一になる。 $0.5\mu m$ 以下となると、蛍光体粉体表面の欠陥量が多くなるため蛍光体の組成によっては発光強度が低下する。粉碎だけで目的の粒径が得られない場合は、分級を組み合わせることができる。分級の手法としては、篩い分け、風力分級、液体中での沈降法などを用いることができる。

【0019】

以上の工程での微細なサイアロン蛍光体粉末が得られるが、粉碎工程で粉体表面に欠陥が導入されて、発光強度が低下することがある。この場合は、粉碎あるいは分級後の粉末を $600^\circ C$ 以上 $1900^\circ C$ 以下の温度で再焼成熱処理することができる。 $600^\circ C$ より低い温度では、表面の欠陥除去の効果が少ない。 $1900^\circ C$ 以上では粉碎した粉体どうしが再度固着するため好ましくない。熱処理に適した雰囲気は、蛍光体の組成により異なるが、窒素、空気、アンモニア、水素から選ばれる1種又は2種以上の混合雰囲気中を使用することができる。蛍光体としてCaとEuを含有する α サイアロンの場合は、特に、窒素中で $1300^\circ C$ 以上 $1800^\circ C$ 以下で2時間以上の熱処理、または、空気中で $1000^\circ C$ 以上 $1300^\circ C$ 以下の熱処理が好ましい。窒素中の場合、 $1800^\circ C$ より高い温度では粉体同士が固着する。 $1300^\circ C$ 以下では効果が少ない。空気中の場合、 $1300^\circ C$ より高い

温度では酸化により表面が溶融する。1000℃より低い温度では、欠陥除去の効果が少ない。雰囲気により最適な温度が異なる原因は明らかではないが、表面にわずかに液相が生成する条件で処理することにより欠陥除去の効果が大きいものと推察される。

【0020】

本発明の製造方法により得られるサイアロン蛍光体は、従来のサイアロン蛍光体より高い輝度を示し、励起源に曝された場合の蛍光体の輝度の低下が少ないので、VFD、FED、PDP、CRT、白色LEDなどに好適に有するサイアロン蛍光体である。

【0021】

【実施例】

次に本発明を以下に示す実施例によってさらに詳しく説明するが、これはあくまでも本発明を容易に理解するための一助として開示したものであって、本発明は、これらの実施例に限定されるものではない。

【0022】

実施例1；

組成式 $\text{Ca}_{0.375}\text{Eu}_{0.25}(\text{Si}, \text{Al})_{12}(\text{O}, \text{N})_{16}$ で表される化合物を得べく、平均粒径 $0.5\mu\text{m}$ 、酸素含有量 $0.93\text{重量}\%$ 、 α 型含有量 92% の窒化ケイ素粉末と窒化アルミニウム粉末と炭酸カルシウムと酸化ユーロピウムとを、各々 $74.35\text{重量}\%$ 、 $15.04\text{重量}\%$ 、 $3.43\text{重量}\%$ 、 $7.17\text{重量}\%$ となるように秤量し、 n -ヘキサンを用いて湿式ボールミルにより2時間混合した。ロータリーエバポレータにより n -ヘキサンを除去し、得られた混合物を金型を用いて 20MPa の圧力を加えて成形し、直径 12mm 、厚さ 5mm の成形体とした。この成形体を窒化ホウ素製のるつぼに入れて黒鉛抵抗加熱方式の電気炉にセットした。焼成操作は、まず、拡散ポンプにより焼成雰囲気を真空とし、室温から 800°C まで毎時 500°C の速度で加熱し、 800°C で純度が 99.9 体積%の窒素を導入して圧力を 1MPa とし、毎時 500°C で 2000°C まで昇温し、 2000°C で2時間保持した。焼成後、得られたものを一部メノウ乳鉢に移して粉碎し、X線回折パターンを調べた。その結果、 α サイアロンが生成していることがわかった。この得られた焼結体を粗粉碎の後、窒化ケイ素焼結体製のポットとボールを用いたボールミル中で n -ヘキサン中で24時間粉碎を施した。粒度分布を測定したところ、平均粒径は $2\mu\text{m}$ であった。

この粉末に、波長 365nm の光を発するランプで照射した結果、黄色に発光することを確認した。この粉末の吸収（励起）スペクトルおよび発光スペクトルを蛍光分光光度計を用いて測定した結果、この粉末は、図1、図2に示す励起スペクトル、発光スペクトル特性を有していることが明らかになった。

図中、(a)は焼結体試料粉末のデータ、(b)は、この試料を再度熱処理した結果得られた試料体のデータであり、これらの図からは、熱処理を施した方が、熱処理しないものに比し高い輝度を有していることが明らかにされた。何れにしても、本実施例で得られたサイアロン試料は、これらの図から 450nm 近傍に励起スペクトルのピークがあり、 450nm の紫外線による励起によって、 565nm の黄色光にピークがある蛍光体であることが明らかにされた。黄色発光する焼結体であることがわかった。ピークの発光強度は 183 カウントであった。

前記各熱処理操作、その後の分析方法は、焼結体粉末を管状炉に入れて空気気流中 800°C で2時間再焼成熱処理を施した後、(a)と同様吸収スペクトルおよび発光スペクトルを蛍光分光光度計を用いて測定した。この熱処理操作の結果は、各図(a)に比し、ピークの強度は大幅にアップし、輝度が向上することが明らかとなった。

【0023】

実施例2～4；

再焼成熱処理条件の他は実施例1と同様の組成で α サイアロン粉末を作成し、表1の条件で再焼成熱処理を施したところ表1に示すとおり輝度が向上した。

【0024】

実施例5；

本実施例は、組成式 $\text{Ca}_{0.25}\text{Ce}_{0.25}(\text{Si}, \text{Al})_{12}(\text{O}, \text{N})_{16}$ で表される化合物を得よう設計した。すなわち、平均粒径 $0.5\mu\text{m}$ 、酸素含有量 0.93 重量%、 α 型含有量 92% の窒化ケイ素粉末と窒化アルミニウム粉末と炭酸カルシウムと酸化セリウムとを、各々 76.56 重量%、 12.43 重量%、 4.05 重量%、 6.96 重量% となるように秤量し、 n -ヘキサンを用いて湿式ボールミルにより2時間混合した。ロータリーエバポレータにより n -ヘキサンを除去し、得られた混合物を金型を用いて 20MPa の圧力を加えて成形し、直径 12mm 、厚さ 5mm の成形体とした。この成形体を窒化ホウ素製のるつぼに入れて黒鉛抵抗加熱方式の電気炉にセットした。焼成操作は、まず、拡散ポンプにより焼成雰囲気を真空とし、室温から 800°C まで毎時 500°C の速度で加熱し、 800°C で純度が 99.9 体積% の窒素を導入して圧力を 1MPa とし、毎時 500°C で 2000°C まで昇温し、 2000°C で2時間保持した。焼成後、得られたものを一部メノウの乳鉢にて粉碎し、X線回折法によりその成分を同定した。

その結果、 α -サイアロンが生成していることがわかった。得られた焼結体を粗粉碎の後、窒化ケイ素焼結体製のボットとボールを用いたボールミル中で n -ヘキサン中で24時間さらに微粉碎した。粒度分布を測定したところ、平均粒径は $2\mu\text{m}$ であった。この粉末に、波長 365nm の光を発するランプで照射した結果、青色発光することを確認した。この粉末の吸収（励起）スペクトルおよび発光スペクトルを蛍光分光光度計を用いて測定した結果、この粉末は、図3、図4に示す励起スペクトル、発光スペクトル特性を有していることが明らかになった。これらの図において、図中（a）は焼結体試料のデータ、（b）は、この試料を再度熱処理した結果得られたデータである。これらの図から実施例1で説明した図1、図2と同様に熱処理を施したものが、熱処理を施さなかったものに比し高い輝度を有していることが明らかになった。

本実施例で得られたサイアロン試料は、 380nm に励起スペクトルのピークを有し、 370nm の紫外線による励起によって、 495nm の青色光にピークがある蛍光体であることがわかった。ピークの発光強度は、 515 カウントであった。図中（b）に示した各熱処理操作と、その後の分析方法は、焼結体粉末を管状炉に入れて窒素雰囲気中で 1600°C で2時間熱処理した後、（a）と同様に吸収（励起）スペクトルおよび発光スペクトルを蛍光分光光度計を用いて測定した。この熱処理操作の結果〔図中、（b）〕は、図中（a）に比し、ピークの強度は大幅にアップし、輝度が向上したことを示している。

以上の結果、サイアロン蛍光体の材料設計を特定の組成範囲に設定すること、そして得られたサイアロンをして熱処理することが、蛍光体の輝度を高めるのに有効であることを明らかにしている。

以上各実施例で得られた酸窒化物と発光特性との関係を表1に纏めて示す。

【0025】

【表1】

	熱処理条件			熱処理前			
	温度 (°C)	雰囲気	時間 (hr)	励起スペクトル		発光スペクトル	
				最強波長 (nm)	励起強度	最強波長 (nm)	発光強度
実施例1	800	空気	2	456	183	571	184
実施例2	1100	空気	2	456	183	571	184
実施例3	1600	窒素	8	456	183	571	184
実施例4	1000	アンモニア	2	456	183	571	184
実施例5	1600	窒素	8	380	527	495	515

	熱処理後			
	励起スペクトル		発光スペクトル	
	最強波長 (nm)	励起強度	最強波長 (nm)	励起強度
実施例1	467	260	573	262
実施例2	467	359	570	359
実施例3	449	365	566	365
実施例4	450	274	570	274
実施例5	381	622	493	614

【 0 0 2 6 】

比較例 1 :

再焼成熱処理条件の他は実施例 1 と同様の組成で α サイアロン粉末を作製し、窒素中で 1900°C で 2 時間熱処理を施したところ、粉末が固着して再度の粉砕工程が必要となった。

比較例 2 :

再焼成熱処理条件の他は実施例 1 と同様の組成で α サイアロン粉末を作製し、空気中で 1400°C で 2 時間熱処理を施したところ、粉末が溶解して蛍光体粉体が得られなかった。

【 0 0 2 7 】

【 発明の効果 】

本発明は、従来よりも高輝度発光する新規且つ有用なサイアロン蛍光体を提供するものである。すなわち、サイアロンの材料設計を特定の組成範囲に設定し、あるいはさらに熱処理することによって、高エネルギー励起光照射によっても材料劣化の少ない、高輝度発光するサイアロン蛍光体を提供するもので、従来のサイアロン蛍光体より高い輝度を示し、励起源に曝された場合の蛍光体の輝度の抵抗が少ない、新規且つ有用な材料を提供するものである。その直接的用途として VFD、FED、PDP、CRT、白色 LED などが挙げられ、これらに好適である。したがって、これらを使用する関連分野は勿論、それ以外の分野に対して有用な材料を提供した技術的意義は、極めて大きいし、これによって、広く産業の発展に寄与するものと期待される。

【 図面の簡単な説明 】

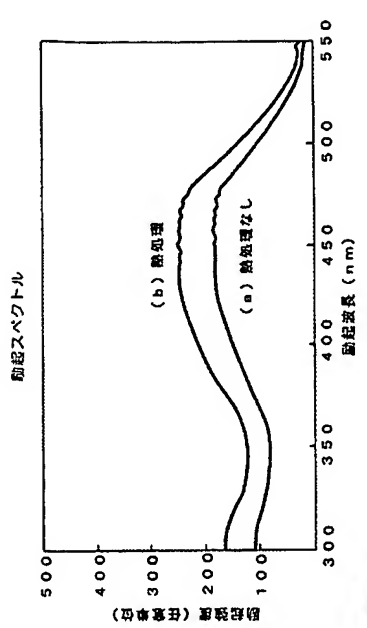
【 図 1 】 Eu 含有 α 型サイアロン (実施例 1) の励起スペクトル

【 図 2 】 Eu 含有 α 型サイアロン (実施例 1) の発光スペクトル

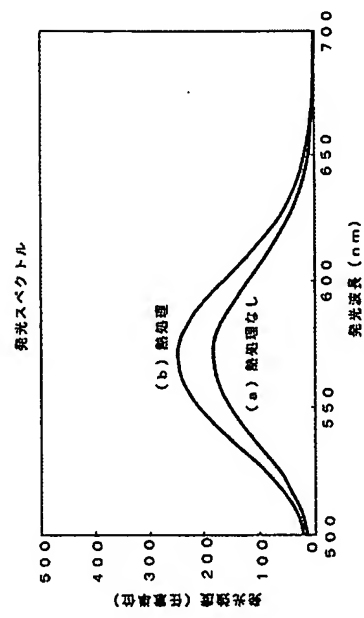
【 図 3 】 Ce 含有 α 型サイアロン (実施例 5) の励起スペクトル

【 図 4 】 Ce 含有 α 型サイアロン (実施例 5) の発光スペクトル

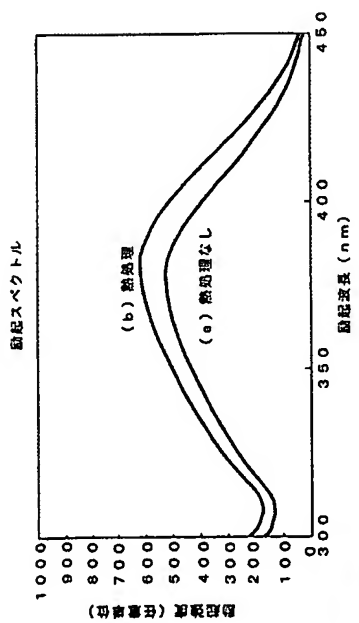
【図1】



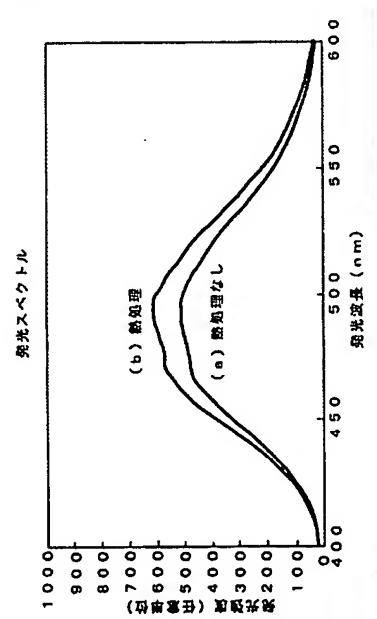
【図2】



【図3】



【図4】



F ターム(参考) 4H001 CA02 CA04 CF02 XA03 XA07 XA08 XA12 XA13 XA14 XA20
XA39 XA57 XA58 XA59 XA63 XA64 XA65 XA68 XA70 XA71
YA58 YA59 YA63 YA65 YA68 YA70